Über die

Einwirkung des Natriumäthylats

auf Bromide des Isosafrols und gebromte Isosafrole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Adolf Ehrle
aus Stuttgart.

ACAD. LANDBAU BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1904

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Durch die Untersuchungen von Hollenberg (Ber. 29, 682) und Portmann (Ber. 29, 676) über die Einwirkung des Natriumäthylats auf Anetholdibromid und gebromte Anetholdibromide bezw. Isoeugenoldibromid und dessen Bromsubstitutionsprodukte wurde die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, dass bei dieser Einwirkung auf derartige die Propenylgruppe - CH = CH - CH_3 enthaltende Bromadditionsprodukte eine Reihe von fassbaren Zwischenprodukten erhalten werden, welche den Verlauf der Reaktion, bei welcher als Endprodukt ein Keton entsteht, wie es schon von Wallach (Ber. 28, 2718) beobachtet wurde, genauer aufzuklären vermögen.

Hell und Portmann erhielten durch Einwirkung von genau 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Isoeugenoldibromid das ätherartige Zwischenprodukt:

$$C_6 H_3 (OC_2 H_5) (OCH_3) CH (OC_2 H_5) CHBr - CH_3$$

aus welchem durch Destillation unter Alkoholabspaltung die ungesättigte β-Brompropenylverbindung

$$C_6 H_3 (OC_2 H_5) (OCH_3) CH = CBr - CH_3$$

hervorgeht, die bei weiterer Einwirkung von Natriumäthylat unter Herausnahme von 1 Mol. Bromwasserstoff in ein Allylenderivat:

$$C_6H_3(OC_2H_5)(OCH_3)C = C - CH_3$$

übergeht, bezw. durch Reduktion mittelst Natrium und Alkohol in das gesättigte Propanderivat:

$$C_6H_3(OC_2H_5)(OCH_3) - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

übergeführt werden kann.

Lässt man dagegen 2 Moleküle oder mehr Natriumäthylat auf das Dibromid einwirken, so resultiert zunächst der ungesättigte Propenyläther:

$$C_6H_3(OC_2H_5)(OCH_3)(C(OC_2H_5 = CH - CH_3$$

und durch Verseifen desselben mit verdünnten Säuren ensteht das Keton:

$$C_6H_3(OC_2H_3)(OCH_3) - CO - CH_2 - CH_3,$$

welches mit Phenylhydrazin ein gut krystallisiertes Hydrazon gibt.

Zu ähnlichen Resultaten ist Hollenberg bei dem Studium der Einwirkung des Natriumäthylats auf Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid gelangt.

Durch Erhitzen von 1 Molekül Anetholdibromid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBr - CHBr - CH_3 \end{matrix}$$

mit genau 1 Molekül Natriumäthylat erhielt Hollenberg das ätherartige Zwischenprodukt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH\,OC_2H_3) - CHBr - CH_3 \end{matrix}$$

Durch Destillation desselben gelang es jedoch Hollenberg nicht (wie Portmann beim Isoeugenoldibromid) unter Alkoholabspaltung die ungesättigten β-Brompropenylverbindung:

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH = CBr - CH_3 \end{cases}$$

zu erhalten.

Aus den von Hollenberg angestellten Versuchen geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass das durch Alkoholabspaltung aus dem Äther

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH(OC_2H_5) - CHBr - CH_3 \end{cases}$$

entstehende ölige Produkt keine einfache Verbindung sondern ein kompliziertes Polymerisationsprodukt des Monobromanethols:

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH = CBr - CH_3 \end{cases}$$

darstellt.

Durch weiteres Einwirken lassen von Natriumäthylat auf den Äther resultiert der ungesättigte Propenyläther:

$$C_6H_4 \begin{cases} (OCH_3 \\ C(OC_2H_5) = CH - CH_3 \end{cases}$$

und durch Verseifen desselben mit verdünnten Säuren schliesslich das Keton:

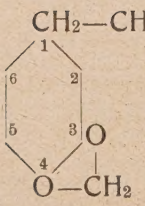
$$C_6H_4 \begin{cases} (OCH_3) \\ CO - CH_2 - CH_3. \end{cases}$$

Höring, der später dieselben Versuche auf die Bromide des Isosafrols ausdehnte, war nun hierbei abweichend von Portmann und Hollenberg, die, wie vorhin gezeigt, sich mit dem Studium analoger Körper befasst hatten und speziell von Wallach, der wie er die Einwirkung von Natriumäthylat auf Isosafroldibromid studiert hatte (Ber. 28, 2718), nicht zu Ketonen, sondern zu Allylenderivaten gelangt. Auf Veranlassung

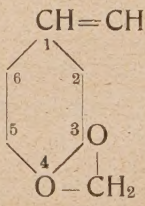
von Herrn Prof. Dr. Carl Hell wurden nun die folgenden Versuche ausgeführt, um durch ein eingehendes Studium der Bromderivate des Isosafrols (vor allem des Isosafroldibromids) das tatsächliche Verhalten derselben bei der Einwirkung von Natriumäthylat endgültig festzustellen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Isosafrol.



Allyl-3,4-brenzcatechin-methylenäther oder Safrol.



Propenyl-3,4-brenzcatechin-methylenäther oder Isosafrol.

Das zu diesem Zweck verwendete Safrol wurde von Schimmel & Co. bezogen und hatte ein spez. Gewicht von 1, 108 (Siedepunkt 230°). Das Safrol kann auf zwei verschiedene Wege in Isosafrol übergeführt werden.

Die erste Methode ist die von Eykmann angegebene. Ber. 23, 855.

Nach ihr wurden 5 gr met. Natrium in möglichst wenig wasserfreiem Alkohol unter Erwärmen in einem grösseren Rundkolben gelöst. Der überschüssige Alkohol sodann abdestilliert und der Kühler vermittelst

einer doppelt tubulierten Vorlage mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und evakuiert. Den Kolbeninhalt erhitzte man sodann in einem Ölbad bis auf 150°. Nachdem so aller überschüssiger Alkohol verjagt war, wurde der beinahe farblosen, festen voluminösen Masse 250 gr Safrol zugesetzt, worauf man etwa 4—6 Stunden im Ölbade erhitzte. Nach dem Erkalten nahm man das nach dem Erhitzen auf 250° resultierende Reaktionsprodukt in Äther auf und schüttelte sodann die ätherische Lösung öfters mit Wasser aus, um das gebildete Natriumäthylat zu entfernen und entwässert sodann die ätherische Lösung mit krystallisiertem gekörntem Chlorcalcium. Nach dem Verdunstenlassen des Äthers hinterblieb ein beinahe farbloses Öl. Bei der mit dem erhaltenen Öl vorgenommenen Destillation ging ein beträchtlicher Teil desselben schon bei 230° (der Siedetemperatur des Safrols), ein anderer aber bedeutend geringerer bei einer Temperatur von 245 – 247° (der Siedetemperatur des Isosafrols) über. Es hatten also bei diesem (dem Eykmann'schen) Verfahren keine vollständige Umwandlung des Safrols in Isosafrol stattgefunden. Ich wandte mich deshalb einem zweitem Verfahren zu, dem von Ciamician und Silber (Ber. 23, 1159) angegebenen, und da ich bei Anwendung desselben ausgezeichnete Resultate erhielt, so arbeitete ich in der Folgezeit immer nach demselben. Nach Ciamician und Silber löst man in einem grossen Rundkolben 500 gr Kalihydrat in 1000 ccm 94% Alkohol so weit als möglich auf, hierauf werden 200 gr Safrol zugesetzt, und die so erhaltene Lösung 24 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit, die nach

dieser Zeit eine braune Färbung angenommen hatte, versetzte man nun mit ca. 300—500 ccm Wasser und destilliert hierauf den Alkohol so weit als möglich ab. Nachdem dies geschehen, wurde die hinterbleibende Flüssigkeit, um die in derselben enthaltene ölige Schicht von der wässrigen zu trennen, nochmals mit 500 ccm Wasser versetzt. Die wässrige Schicht wurde im Scheidetrichter von der öligen abgelassen und sodann noch mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde nun mit dem Öl vereinigt, das Ganze mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorkalium entwässert. Nach dem Abdestillieren des Äthers unterwarf man das zurückbleibende Öl der Destillation, wobei der grösste Teil des angewandten Safrols als Isosafrol bei 245 bis 247° überging.

Bromierung des Isosafrols.

Bei der Bromierung des Isosafrols muss mit grosser Vorsicht gearbeitet werden, da das Brom sehr leicht in den Kern eintritt, es wurden daher nur kleinere Mengen des Isosafrols auf einmal in Arbeit genommen.

Die abgewogene Menge (gewöhnlich 20 gr Isosafrol) wurde in der vierfachen Gewichtsmenge völlig alkohol- und wasserfreien Äthers gelöst, und unter guter Kühlung mit Eis die auf 1 Molekül berechnete über Schwefelsäure getrocknete Menge Brom (6,5 ccm) langsam und tropfenweise hinzufliessen gelassen, während durch einen Wittschen Centrifugalrührer ein kräftiges Umrühren des Bromgemisches bewirkt wurde, was bei der Darstellung des Dibromids sehr wesentlich ist. Sobald eine bräunliche Färbung bestehen bleibt, von über-

schüssigem Brom herrührend, wird mit schwefliger Säure entfärbt. Das Brom wird ohne jede Bromwasserstoffentwickelung aufgenommen nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}(O_2)CH_2\\CH=CH\text{-}CH_3\end{cases} + Br_2 = C_6H_3\begin{cases}(O_2)CH_2\\CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH_3\end{cases}$$

Es ist bei der Bromierung des Isosafrols zu Dibromid erforderlich, dass jedes Erwärmen während des Bromierens vermieden und jede Spur von Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen wird, will man nicht eine ganz schlechte Ausbeute erhalten. Nach Entfernung der schwefligen Säure durch Ausschütteln mit Wasser, wird das Chlorcalcium getrocknet und der Äther hierauf abdestilliert. Hierbei ist ein zu starkes Erwärmen zu vermeiden, da leicht eine Verfärbung des Öles eintritt. Nach dem Trocknen im Vacuumexikator, zeigt das so erhaltene Isosafroldibromid ein schönes klares, farbloses Aussehen sowie einen angenehmen aromatischen Geruch. Es konnte durch keinerlei Mittel zur Krystallisation gebracht werden, auch liess es sich im Vacuum nicht unzersetzt destillieren.

Eine Brombestimmung ergab aus:

I. 0,2008 gr Substanz 0,2196 gr Ag Br = 49,50 % Br.

II. 0,1397 gr Subst. 0,1538 gr Ag Br = 40,80 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}(O_2)CH_3\\CH\,Br\text{-}CH\,Br\text{-}CH_3\end{cases}$
49,50 % Br	49,68 % Br.
49,80 % Br	

Einwirkung von 1 Molekül Natriumäthylat auf Isosafroldibromid.

Ein Hauptzweck der vorliegenden Arbeit war es, die bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die Bromide des Isosafrols vor sich gehenden Reaktionsvorgänge noch genauer, als wie früher geschehen, zu untersuchen und die Bedingungen aufzudecken, unter denen Höring und Wallach, die zum Teil denselben Gegenstand schon früher bearbeitet hatten, zu den von einander abweichenden Resultaten gelangt waren. Höring erhielt nämlich, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid das Allylenderivat $C_6H_3<^{(O_2)\ CH_2}_{C\equiv C-CH_3}$, Wallach dagegen (Ber. 23;1163) das Keton $C_6H_3<^{(O_2)\ CH_2}_{CO-CH_2-CH_3}$.

Zu diesem Zwecke liess ich zuerst ein Molekül Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid einwirken.

20 gr Isosafroldibromid wurden in alsolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung vorsichtig und in kleinen Portionen (unter Schütteln des Kolbeninhalts nach jedesmaligem Zusatz von Äthylat) die zur Wegnahme von 1 Atom Brom berechnete Menge met. Natrium (2,0 gr Na gelöst in absol. Alkohol) eingetragen. Nachdem alles Natriumäthylat zugegeben war, wurde das Gemisch zur Beschleunigung der Reaktion längere Zeit in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt. Hierbei fand bald eine Abspaltung von Bromnatrium statt. Von dem ausgeschiedenen Bromnatrium wurde sodann abgesaugt, und das Filtrat hierauf aufs

neue mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis sich schliesslich aus dem jeweils erhaltenen Filtrat beim weiteren Erhitzen kein Bromnatrium mehr abschied (was ein 20—25stündiges Erhitzen beanspruchte). Jetzt wurde von dem überschüssigen Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei fiel ein gelblich weisses, sehr dickflüssiges Öl aus. Dasselbe wurde nun im Scheidetrichter mit Äther tüchtig ausgeschüttelt, von der wässrigen alkalischen Schicht getrennt und darauf die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das hinterbleibende Öl erstarrte nicht, auch nicht nach monatelangem Stehen und nachdem es in einer Vacuumröhre längere Zeit auf 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war und somit angenommen werden konnte, dass alle Feuchtigkeit und jede Spur von Äther beseitigt war. Da das Öl, wie schon bemerkt, nicht erstarrte, so unterwarf ich es einer Destillation im Vakuum. Hierbei ging bei einem Druck bei 30 mm zwischen 176—178° ein gelblich weisses, einheitlich aussehendes Öl über. Dasselbe hatte einen angenehmen Geruch nach Fruchtäther. Das Öl war durch keinerlei Mittel zum Erstarren zu bringen. Eine mit dem Öl vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,1893 gr Subst. 0,1236 gr AgBr. = 27,81 % Br.
II. 0,1930 gr Subst. 0,1260 gr AgBr. = 27,79 % Br.

Die Verbrennung lieferte aus:

0,1975 gr Substanz 0,3626 CO_2
und 0,0912 gr H_2O = 50 % C
und 5,13 % H.

Die Einwirkung von 1 Molekül Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid kann nun folgendermassen vor sich gegangen sein:

entweder:

$$\text{I.}\quad C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)\,CH_2\\ CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH_3\end{matrix} + Na\,O\,C_2H_5 =$$

$$C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)\,CH_2\\ CH=CBr\text{-}CH_3\end{matrix} + NaBr + C_2H_5\,.\,OH.$$

oder

$$\text{II.}\quad C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)\,CH_2\\ CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH_3\end{matrix} + Na\,O\,C_2H_5 =$$

$$C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)\,CH_2\\ CH(OC_2H_5)\text{-}CHBr\text{-}CH_3\end{matrix} + NaBr.$$

Diese Verbindungen haben nun folgende Zusammmensetzung:

Gefunden:

C = 50,08 %
H = 5,13 „

I	II
Br = 27,81 %;	27,79 %

Berechnet für $C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)\,CH_2\\ CH(OC_2H_5)\text{-}CHBr\text{-}CH_3\end{matrix}$

C = 50,17 %
H = 5,22 „
Br = 27,87 „

Berechnet für $C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH=CBr-CH_3\end{matrix}$

C = 49,79 %
H = 3,73 „
Br = 33,19 „

Die gefundenen Werte stimmen nun genau auf das nach Formel II gebildete Isosafrolmonobromäthyloxyd

$C_6 H_3 <^{(O_2)\ CH_2}_{CH\ (OC_2 H_5)} — CH\,Br — CH_3.$ Das spez. Gewicht desselben wurde bei 20^0 $d_{20} = 1{,}275$ bestimmt.

Wurde nun das Isosafrolmonobromäthyloxyd (10 gr) im Ölbad erhitzt, so machte sich bei einer Temperatur von 188—195° eine deutliche Zersetzung des Öles bemerkbar, und in der durch Eis abgekühlten Vorlage verdichtete sich eine Flüssigkeit, die ihrem Siedepunkt und ihren Reaktionen nach leicht als Äthylalkohol erkannt werden konnte. Der nach vollendeter Zersetzung im Fraktionskolben hinterbeibende übrige Körper war dunkel gefärbt. Eine mit diesem Körper vorgenommene Vakuumdestillation war mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, da während derselben zu öfteren malen eine Zersetzung des Öles unter plötzlichem Aufschäumen und Verkohlen eintrat. Schliesslich aber gelang es doch, eine ausreichende Menge eines unter einem Druck von 20 mm bei 167—169° übergehenden Öles zu gewinnen. Dieses Öl war klar und farblos und brannte auf der Hand. Eine mit dem Öl vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,2011 gr Subst. 0,1560 gr AgBr.

II. 0,2201 gr Subst. 0,1706 gr AgBr.

Die Verbrennung lieferte aus:

0,1702 gr Subst. 0,3121 gr CO_2 und 0,0599 gr H_2O.

Gefunden:

C = 50,01 %
H = 3,91 „
I II
Br = 33,02 „; 33,00 %

Berechnet für $C_6H_3<^{(O_2)CH_2}_{CH=CBr-CH_3}$

C = 49,79 %
H = 3,73 „
Br = 33,19 „

Beim Erhitzen des Isosafrolmorobromäthyloxyds war also folgende Umsetzung vor sich gegangen:

$$C_6H_3<^{(O_2)CH_2}_{CH(OC_2H_5)\text{-}CH\,Br\text{-}CH_3} =$$

$$C_6H_3<^{(O_2)CH_2}_{CH=CBr\text{-}CH_3} + C_2H_5 . OH$$

Soweit nun stimmen die von Höring und mir gemachten Erfahrungen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid überein.

Dass in der Tat der zuletzt erhaltene Körper eine ungesättigte Verbindung darstellt, ergibt sich auch daraus, dass derselbe, als ich ihn der Bromierung unterwarf, ohne Auftreten von Bromwasserstoff sich energisch mit Brom verband.

Einwirkung von Brom auf

$$C_6H_3<^{(O_2)CH_2}_{CH=CBr-CH_3}$$

10 gr des Öles wurden in der 3—4fachen Menge Äthers gelöst und die berechnete Menge Brom

(2 ccm) tropfenweise zufliessen gelassen. Es machte sich eine energische Bromaddition bemerkbar, verbunden mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung und sofortiger Entfärbung der Lösung. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuumexikator hinterblieb ein klares, farbloses Öl, das nach kurzer Zeit zu feinen Nädelchen erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man den Körper in Form feiner, tafelförmiger Kryställchen, welche den Schmelzpunkt 104° zeigten.

Die Krystalle waren leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol; schwer löslich in Petroläther. Eine mit dem Körper vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,1357 gr Subst. 0,1913 gr AgBr
II. 0,2017 gr Subst. 0,2831 gr AgBr

Die Verbrennung lieferte aus:
0,2009 gr Subst. 0,2178 gr CO_2
und 0,0410 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
C = 29,56 %		$C_6H_3<^{(O_2)\ CH_2}_{CH\,Br\ -\ CBr_2\ -\ CH_3}$
H = 2,27 %		
I	II	C = 29,67 %
Br = 59,73 %	59,98 %	H = 2,22 %
		Br = 59,85 %

Demnach hatte sich die Verbindung

$C_6H_3<^{(O_2)\ CH_2}_{CH\,Br\ -\ CBr_2\ -\ CH_3}$ gebildet nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH=CBr-CH_3\end{matrix} + Br_2 =$$

$$C_6H_3<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH\,Br-CBr_2\end{matrix} - CH_3.$$

Einwirkung von Natriumäthylat auf den β-Brom-α-Äthoxylpropenyl-3,4-brenzcatechinmethylenäther

$$C_6H_3<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH\,(O\,C_2H_5)-CH\,Br-CH_3\end{matrix}$$

Um nun noch das letzte Bromatom aus dem durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid entstandene Isosafrolmonobromäthyloxyd zu entfernen, wurden 20 gr desselben in absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit überschüssigem 3—4 Mol. Natriumäthylat versetzt, und die Mischung am Rückflusskühler erhitzt. Die Einwirkung des Natriumäthylats ging nur sehr langsam vor sich (ein Zeichen, dass das letzte Bromatom sehr schwer zu entfernen ist); denn erst nach 5—6 stündigem Erhitzen schied sich etwas Bromnatrium ab. Nach ca. 12stündigem Erhitzen wurde von dem ausgeschiedenen Bromatrium abgesaugt und hierauf das Filtrat aufs neue mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis schliesslich aus dem jeweils erhaltenen Filtrat beim weiteren Erhitzen sich kein Bromnatrium mehr abschied (was ein beinahe 3tägiges Erhitzen beanspruchte). Jetzt wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein hellgelbes Öl ab. Dasselbe wurde im Scheide-

trichter mit Äther ausgezogen, von der wässrig alkalischen Schicht getrennt, der Äther abdestilliert, und darauf das hinterbleibende Öl im Vakuum destilliert. Hierbei ging es bei 20 mm Druck zwischen 160 – 163° einheitlich über. Das Destillat stellte ein beinahe farbloses, mittelschweres Öl dar. Das Öl erwies sich als vollkommen bromfrei; eine mit demselben vorgenommene Analyse ergab aus:

0,1539 gr Subst. 0,3932 gr CO_2
und 0,1019 gr H_2O = 69,68 % C
und 7,36 % H

Nun verlangt das von Höring bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafrolmonobromäthyloxyd erhaltene Allylenderivat $C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)CH_2 \\ C \equiv C - CH_3\end{matrix}$ 75 % C und 5 % H. Die oben gefundenen Zahlenwerte (69,68 % C und 7,36 % H) stimmen demnach nicht auf dieses Allylenderivat, dagegen auf den von Wallach (Ber. 28,2718) bei der direkten Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid erhaltenen Propenyläther, $C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)CM_2 \\ C(OC_2H_5) = CH\text{-}CH_3\end{matrix}$, welcher 69,56 % C und 7,25 % H verlangt. Demnach hat sich der Propenyläther aus dem Isosafrolmonobromäthyloxyd gebildet nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)CH_2 \\ CH(OC_2H_5) - CHBr - CH_3\end{matrix}$$
$$+ C_2H_5 . ONa = C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)CH_2 \\ C(OC_2H_5) = CH - CH_3\end{matrix}$$
$$+ C_2H_5 . OH + NaBr.$$

Diesen Propenyläther erhielt ich auch, als ich, wie Wallach und Pond, 2 Moleküle Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid direkt einwirken liess, während dagegen Wallach von dem von Höring und mir bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid erhaltenen Zwischenprodukt, dem Isosafrolmonobromäthyloxyd, nichts erwähnt.

Dass Höring bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafrolmonobromäthyloxyd nicht, wie ich, den Propenyläther sondern das Allylenderivat erhielt, hat seinen Grund wohl darin, dass er, wie aus seiner Dissertation ersichtlich, das Natriumäthylat nur 10 Stunden lang auf das Isosafrolmonobromäthyloxyd hatte einwirken lassen, diese Einwirkungsdauer des Natriumäthylats ist aber nach den von mir gemachten Erfahrungen, und wie er auch selbst angibt, nicht ausreichend, um das Brom vollständig aus dem Isosafrolmonobromäthyloxyd zu entfernen. Höring unterwarf nun das von ihm nach 10 stündigem Erhitzen des Isosafrolmonobromäthyloxyd mit Natriumäthylat erhaltene, noch nicht ganz bromfreie Produkt (es enthält noch 6% Br), das zweifelsohne aus einem bis dahin entstandenem Gemisch von bromfreiem Propenyläther mit einem intermediären noch Brom enthaltenen Körper bestand, einer oftmaligen Destillation im Vacuum, in der Hoffnung, hierdurch endlich zu einem vollständig bromfreien Körper zu gelangen. Hierbei trat nun höchstwahrscheinlich eine Zersetzung des in dem Gemisch enthaltenen Propenyläthers unter Alkoholabspaltung ein und in seinem Bestreben durch fraktionierte Destillationen und Krystallisationen einen vollkommen bromfreien

Körper zu erhalten, gelangte er schliesslich zu dem von ihm erhaltenen Allylenderivat. Es wurde nun, um meine Ansicht über die Entstehungsweise des von Höring erhaltenen Allylenderivats experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen, versucht, ob sich beim Erhitzen des Propenyläthers im Ölbade Äthylalkohol abspalten lasse. Zu diesem Zwecke wurden einige Gramm des Propenyläthers in einen mit einer durch Eis abgekühlten Vorlage verbundenen Fraktionskolben verbracht und im Ölbad erhitzt. Bei einer Temperatur von 215—225° trat eine Zersetzung des Öles ein, und in die durch Eis abgekühlte Vorlage destillierte eine Flüssigkeit über, die sofort als reiner Äthylalkohol erkannt werden konnte. Das in dem Fraktionskolben hinterbleibende Öl erstarrte, in eine Kältemischung gebracht, nach einiger Zeit zu einem gelblich weissen krystallinischen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in schönen, tafelförmigen Blättchen krystallisierte. Die Krystalle zeigten den von Höring für das Allylenderivat angegebenen Schmelzpunkt 42—43°. Der Körper war leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Eine Analyse ergab aus:

0,1785 gr Substanz 0,4918 gr CO_2
und 0,0825 gr H_2O = 75,15 % C
und 5,13 % H

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} (O_2)\,CH_2 \\ C \equiv C - CH_3 \end{cases}$
C = 75,15 %	C = 75,00 %
H = 5,13 %	H = 5,00 %

Beim Erhitzen des Propenyläthers war also folgende Umsetzung vor sich gegangen:

$$C_6H_3 <^{(O_2)\,CH_2}_{C\,(OC_2H_5) = CH - CH_3} = C_6H_3 <^{(O_2)\,CH_2}_{C \equiv C - CH_3} + C_2H_5 . OH$$

was die Richtigkeit meiner oben angeführten Ansicht über die Entstehungsweise des von Höring erhaltenen Allylenderivates darthat.

Der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafrolmonobromäthyloxyd oder durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid erhaltene Propenyläther verhält sich nun ganz eigentümlich, wenn man ihn in einem unverschlossenen Gefäss im Labatorium stehen lässt, indem er sich aus seiner öligen Form in einen weissen klein krystallinischen Habitus besitzenden Körper umwandelt, während er in einem gut verschlossenen Gefäss lange unverändert aufbewahrt werden kann. Es rührt dieses Verhalten des Propenyläthers, wie dies schon Hollenberg (Ber. 29, 682) und Portmann (Ber. 29, 676) in ihren dem Safrol analoge Körper behandelnden Arbeiten dargethan haben, von der Einwirkung der säurehaltigen Luft auf den Propenyläther her. In der That kann man diese Umwandlung des Öles in die krystallinische Form in kurzer Zeit herbeiführen, wenn man das Öl mit den verschiedensten Säuren zusammenbringt. Unter deutlich wahrnehmbarer Wärmeentwicklung, das in die Mischung gebrachte Thermometer stieg rasch auf 60—70°, geht die Umwandlung des Öles in die feste Verbindung vor sich, und zwar verläuft diese Umwandlung je nach der Stärke der angewandten Säure

(H_2SO_4, HNO_3, HCl) mehr oder weniger rasch. Durch Erwärmen der Mischung wird die Umwandlung ebenfalls bedeutend beschleunigt, der durch die Einwirkung von Säuren auf das Öl entstandene klein krystallinische Körper wurde nun mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, aus welchem er sich in Form schöner, weisser, fester, nadelförmiger Krystalle abschied, welche den Schmelzpunkt 38—39° zeigten. Die Krystalle waren leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. Eine mit dem Körper vorgenommene Analyse ergab aus:

0,1041 gr Substanz 0,3467 gr CO_2 und 0,0543 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} (O_2)CH_2 \\ CO - CH_2 - CH_3 \end{cases}$
C = 67,50%	C = 67,41%
H = 5,80	H = 5,62%

Die Umwandlung des Öles in den krystallinischen Körper besteht somit in einer Verwandlung des Propenyläthers in ein Keton unter Abspaltung von Alkohol und Eintritt von Wasser. Dass hierbei der Propenylalkohol

$$C_6H_3 \begin{cases} (O_2)CH_2 \\ C(OH) = CH - CH_3 \end{cases}$$

als intermediäres Produkt entstanden ist, ist wohl anzunehmen, derselbe geht aber direkt als nicht existenzfähig unter Atomumlagerung in das Keton über. Es gelingt auch in der That leicht, die Abspaltung von Alkohol experimentell nachzuweisen. Ich liess zu diesem Zweck einige Gramm des Öles in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit verdünnter Salzsäure vermischt einige Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wurde die über dem erstarrten Öl stehende saure

Flüssigkeit, welche den Alkohol enthalten musste, abgegossen und der Destillation unterworfen. Aus dem zuerst übergehenden Destillat setzte sich auf Zusatz von Pottasche eine Ölschicht ab, welche leicht als Äthylalkohol erkannt werden konnte. Der genaue Reaktionsvorgang bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid und bei der Bildung des Ketons ist nun nach den von mir gemachten Beobachtungen in Formeln ausgedrückt der folgende:

$$\text{I.}\quad C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CHBr-CHBr-CH_3\end{matrix} + C_2H_5.ONa =$$

$$C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH(OC_2H_5)-CHBr-CH_3\end{matrix} + NaBr.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH(OC_2H_5)-CHBr-CH_3\end{matrix}$$

$$+ C_2H_5.ONa = C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ C(OC_2H_5)=CH-CH_3\end{matrix}$$

$$+ C_2H_5.OH + NaBr.$$

$$\text{III.}\quad C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH\\ C(OC_2H_5)=CH-CH_3\end{matrix} + H_2O =$$

$$C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ C(OH)=CH-CH_3\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

$$\text{IV.}\quad C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ C(OH)=CH-CH_3\end{matrix}$$

$$= C_6H_3\!<\!\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CO-CH_2-CH_3\end{matrix}$$

Bromierung des Ketons

$$C_6H_3 < \begin{matrix} (O_2)CH_2 \\ CO - CH_2 - CH_3 \end{matrix}$$

10 gr Keton wurden in der doppelten Menge absoluten Äthers gelöst und tropfenweise unter Umschütteln des Becherglases (die auf ein Mol. berechnete Menge) 2,9 ccm. Brom zufliessen gelassen. Zuerst wurde die Lösung unter nur unbedeutender Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen schwach braun gefärbt. Der grösste Teil des eingetragenen Broms setzte sich ölig am Boden ab. Nachdem alles Brom zugegeben war, schüttelte man den Inhalt des Becherglases tüchtig um und jetzt trat plötzlich unten sehr starke Erwärmung und bedeutender Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen, wobei die Flüssigkeit lebhaft aufschäumte, die Reaktion ein. Nachdem der Äther verdunstet war, hinterblieb ein braunroter durch Brom gefärbter Krystallbrei. Dieser wurde auf einem Tonteller abgepresst und im Vakuumexikator über Kalk von der Hauptmenge des überschüssigen Broms befreit. Nach dieser Operation hinterblieb eine nur wenig gefärbte krystallinische Masse, diese wurde zur völligen Reinigung noch mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, woraus schliesslich der Körper in schönen, weissen Nadeln krystallisierte. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, schwer löslich in Benzol und Eisessig, ihr Schmelzpunkt liegt bei 58 °. Eine mit dem Körper vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,1680 gr Substanz 0,1241 gr. Ag Br.

II. 0,1358 gr Subst. 0,0996 gr Ag Br.

Die Verbrennung lieferte aus: 0,1549 gr Subst. 0,2657 gr CO_2 und 0,0510 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
C = 46,78 %		$C_6H_3<^{(O_2)\ CH_2}_{CO-CH\,Br-CH_3}$
H = 3,66 %		
I	II	C = 46,69 %
Br = 31,23 %	31,25 %	H = 3,50 %
		Br = 31,13 %.

Einwirkung von Brom auf den α-Propenyläther

$$C_6H_3<^{(O_2)CH_2}_{C(O\,C_2H_5)=CH-CH_3}$$

Obiges gebromte Keton $C_6H_3<^{O_2)\ CH_2}_{CO-CH\,Br-CH_3}$ erhielt ich auch, als ich versuchte, ob ich durch Einwirkung von Brom auf den unverseiften Propenyläther zu einem Dibromadditionsprodukt gelangen könnte. Zu diesem Zweck wurden 20 gr frisch dargestellter unverseifter Propenyläther in der 3—4fachen Menge absoluten Äthers gelöst und tropfenweise unter guter Kühlung die genau berechnete Menge Brom (1 Mol. 5,1 ccm) eingetragen. Das Brom wurde lebhaft aufgenommen, gleichzeitig fand aber hauptsächlich beim Verdunstenlassen des Äthers eine reichliche Entwicklung von Bromäthyl statt, was darauf hindeutete, dass das Brom nicht einfach addierend, sondern auch substituierend einwirkte. Nach dem Verdunstenlassen des Äthers im Vakuumexikator hinterblieb eine hellbraune dickflüssige Masse, die nach kurzer Zeit fast vollständig erstarrte. Die braungefärbten Krystalle wurden nun zur weiteren

Reinigung mit wenig kaltem Alkohol, der durch die Verunreinigung dunkel gefärbt wurde, innig angerieben und abgesaugt. Hierdurch erhielt man ein grau-weisses Krystallpulver. Nach mehrmaligem Auswaschen desselben mit wenig kaltem Alkohol wurde es in heissem mit Tierkohle versetztem schwefligen Petroläther mehrmals umkrystallisiert, aus dessen Filtrat es schliesslich beim Erkalten in Form schöner, glänzend weisser durchsichtiger Nadeln sich abschied. Der so erhaltene Körper war wie das vorher durch Einwirkung von Brom auf das bromfreie Keton entstandene gebromte Keton leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, schwer löslich in Benzol und Eisessig und zeigte wie dieses den konst. Schmelzpunkt 58 °. Eine mit dem Körper vorgenommene Brombestimmung ergab für denselben einen Bromgehalt von 31,21 % (das gebromte Keton $C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)\ CH_2 \\ CO-CH\,Br-CH_3\end{matrix}$ verlangt 31,13% Br) und stellte somit die Identität des durch Einwirkung von Brom auf den unverseiften Propenyläther erhaltenen Körpers mit dem vorher dargestellten gebromten Keton unzweifelhaft fest. Das gebromte Keton entsteht demnach aus dem unverseiften Propenyläther durch Einwirkung von Brom nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)\ CH_2 \\ C\,(O\,\boxed{\begin{matrix}C_2H_5) \\ Br\end{matrix}}\end{matrix} = \begin{matrix}CH-CH_3 \\ Br\end{matrix}$$

$$= C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)\ CH_2 \\ CO-CH\,Br-CH_3\end{matrix} + C_2H_5\,Br.$$

Einwirkung von Kaliumacetat auf das gebromte Keton.

Einige Gramm des in absolutem Alkohol gelösten gebromten Ketons wurden in einen mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben verbracht, hierauf mit überschüssigem Kaliumacetat versetzt und so lange auf dem Wasserbad gekocht, bis sich kein Bromkalium mehr abschied. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Bromkaliums wurde von dem Alkohol abdestilliert. Im Rundkolben hinterblieb nun ein gelbes ziemlich zähflüssiges Öl, das erst nach längerem Stehen zu schönen, langen, etwas gelbgefärbten Nadeln erstarrte. Diese wurden von dem ihm noch anhaftenden Öl durch Abpressen auf Filtrierpapier und mehrmaliges Abreiben mit wenig kaltem Alkohol befreit. Der so von dem Öl befreite Körper konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Äther in Form langer, sternförmig gruppierter Nadeln erhalten werden, welche den konstant. Schmelzpunkt 93 ⁰ zeigten. Die Nadeln erwiesen sich als bromfrei, sie waren leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer löslich in Petroläther. Eine mit dem Körper vorgenommene Analyse ergab aus:

0,1676 gr Substanz 0,3679 gr CO_2 und 0,0790 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CO—CH(O_2C_2H_3)—CH_3\end{matrix}$
C = 59,86 %	C = 61,02 %
H = 5,24 „	H = 5,08 „

Das Kaliumacetat wirkte demnach auf das gebromte Keton in der Weise ein, dass das Bromatom

in der Seitenkette durch den Essigsäurerest ersetzt wurde.

$$C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)CH_2 \\ CO - CHBr - CH_3\end{matrix} + CH_3COOK =$$

$$C_6H_3 < \begin{matrix}(O_2)CH_3 \\ CO - CH(O_2C_2H_3) - CH_3\end{matrix} + KBr.$$

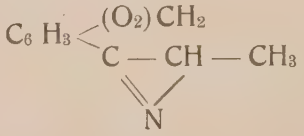
Einwirkung von Ammoniak auf das gebromte Keton.

10 gr des gebromten Ketons wurden mit überschüssigem, frisch dargestellten alkoholischem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbadofen 5 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet und die in derselben enthaltene gelblich gefärbte Lösung in eine Krystallisierschale gegossen. Beim Verdunsten des Alkohols und des überschüssigen Ammoniaks hinterblieben zwei, ihrem äusseren Habitus nach vollständig verschiedene Körper, von denen der eine, der würfelförmig krystallisierte und in Wasser löslich war, leicht als Bromammonium erkannt werden konnte, während der andere in Wasser unlösliche feine Nadeln darstellte.

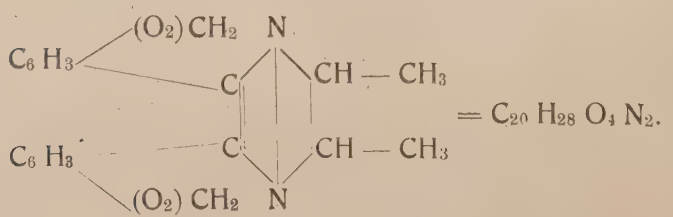
Das ganze Krystallgemisch wurde nun zur Entfernung des Bromammoniums mit Wasser ausgezogen und abgesaugt, und zwar wurde dieses Ausziehen mit Wasser solange fortgesetzt, bis in dem Filtrat keine Spur von Bromammonium mehr nachzuweisen war. Um den auf dem Saugfilter hinterbleibenden nadelförmigen Körper von dem ihm zäh anhaftenden Wasser zu befreien, wurde er nach möglichster Entfernung des Wassers auf mechanischem Wege in Äther gelöst, die

in der ätherischen Lösung sich bildende wässrige Schicht im Scheidetrichter abgelassen, und der Äther nun grösstenteils abdestilliert. Beim weiteren Verdunstenlassen der ätherischen Lösung schieden sich aus derselben an den Wandungen der Krystallisierschale schöne Nadeln ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther den konst. Schmelzpunkt 192° zeigten. Der Körper erwies sich als schwer löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Aceton, leichter in Alkohol, Äther und Eisessig. Die Analyse ergab aus:

I. 0,2321 gr Subst. 16 ccm N bei 20° und 745 mm.
II. 0,1591 gr Subst. 0,3993 gr CO_2 und 0,0762 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für
	
C = 68,45%	C = 68,57%
H = 5,32%	H = 5,14%
N = 8,30%	N = 8,00%

Da nun aber, wie Wolff (Ber. 20, 427 Anm.) gezeigt hat, diese Isoindole nicht existieren, so muss man, um zu einem Pyrazinderivat zu gelangen, die Formel verdoppeln.



Einwirkung von Anilin auf das gebromte Keton.

10 gr des gebromten Ketons wurden mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad erwärmt. Das Keton löste sich hierbei in dem Anilin auf, irgend welche Reaktion aber konnte nicht beobachtet werden. Um eine solche einzuleiten, wurde im Ölbade bis zur Siedetemperatur des Anilins erhitzt, bei welcher Temperatur eine lebhafte Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch hatte unterdessen eine dunkle Färbung angenommen und war nach dem Erkalten zu einer zähflüssigen dunkeln, von kleinen Kryställchen durchsetzten Masse geworden. Die Kryställchen wurden, da sie sich als in Wasser löslich erwiesen, aus der dunkeln zähflüssigen Masse durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser befreit. Beim Eindampfen dieses wässrigen Auszuges schieden sich farblose Kryställchen ab, welche bei der Behandlung mit Natronlauge Anilin zurückbildeten. Diese Kryställchen bestanden demnach aus einem Halogensalz des Anilins, und zwar in diesem Fall aus bromwasserstoffsaurem Anilin. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins aus der dunklen zähflüssigen Masse wurde dieselbe öfters mit verdünnter Salzsäure angerieben, wobei ein dunkler fester Körper hinterblieb. Derselbe wurde, nachdem er noch mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen worden war, getrocknet und zerrieben und stellte so ein graubraunes Pulver dar. Wurde dieses Pulver in heissem Alkohol gelöst, so schieden sich beim Erkalten und Verdunstenlassen desselben neben einem dunkeln, harzartigem, öligem Körper feste, etwas gelb gefärbte, warzenförmige Krystalle ab, welche von dem an den Wandungen der

Krystallisierschale haftenden Harze durch sorgfältiges Abschlämmen getrennt wurden. Mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert, zeigten dieselben den konst. Schmelzpunkt 106°. Die Krystalle erwiesen sich als bromfrei, sie sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. Eine mit dem Körper vorgenommene Analyse ergab aus:

I. 0,2265 gr Substanz 10,5 ccm N bei 20° und 742 mm.

II. 0,2004 gr Substanz 0,5517 gr CO_2 und 0,0470 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3<\begin{matrix}(O_2)\,CH_2\\ CO-CH\,(H\,NC_6H_5)-CH_3\end{matrix}$
C = 75,10%	C = 75,18%
H = 5,80%	H = 5,88%
N = 5,12%	N = 5,20%

Die Einwirkung des Anilins auf das gebromte Keton verlief demnach in der Weise, dass das Bromatom der Seitenkette durch den Anilinrest versetzt wurde.

Darstellung des Isosafroltribromids.

Dieser Körper wurde zuerst von Ciamician und Silber (Ber. 23, 1163) dargestellt. Sie erhielten denselben, indem sie (3,0 gr) Isosafrol in (10 ccm) Schwefelkohlenstoff lösten und dieser Lösung (15,0 gr) Brom zusetzten und längere Zeit am Rückflusskühler erhitzten. Ich stellte das Isosafroltribromid nach der von Höring angegebenen Methode dar, indem ich

Isosafrol in der 3—4 fachen Menge wasserfreien Äthers löste und 2 Mol. Brom zufliessen liess. Beim Stehenlassen und Verdunsten des Äthers bildeten sich auf dem Boden des Gefässes mächtige Krystallkonglomerate, die beim Umkrystallisieren aus Petroläther in schönen, sternförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° erhalten wurden.

Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf das Isosafroltribromid.

Von grossem Interesse war es nun, zu erfahren, wie sich das Isosafroltribromid im Vergleich zu dem Isosafroldibromid bei der Einwirkung von Natriumäthylat verhält. Zu diesem Zweck wurde, wie bei dem Isosafroldibromid geschehen, zunächst 1 Mol. Natriumäthylat auf das Isosafroltribromid einwirken gelassen. 20 gr. Monobromisosafroldibromid wurden in absolutem Äther gelöst und in diese Lösung langsam und in kleinen Portionen die zur Wegnahme von 1 Atom Brom berechnete Menge 1,5 gr met. Natrium gelöst in absolutem Alkohol eingetragen. Nachdem alles Natriumäthylat zugegeben war, wurde die Mischung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei schied sich bald Bromnatrium ab. Nach ungefähr 8 stündigem Erhitzen wurde von dem abgeschiedenen Bromnatrium abgesaugt und das Filtrat von neuem mehrere Stunden erhitzt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis schliesslich aus dem jeweils erhaltenen Filtrat beim weiteren Erhitzen sich kein Bromnatrium mehr abschied. Jetzt wurde von

dem überschüssigen Alkohol abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein hellgelbes, sehr dickflüssiges Öl aus. Dasselbe wurde nun im Scheidetrichter durch Ausschütteln mit Äther von der wässrigen alkalischen Schicht getrennt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther hierauf abdestilliert. Das so gereinigte Öl erstarrte nach kurzer Zeit zu einem gelblichweissen krystallinischen Körper. Wurde derselbe mehrmals aus heissem mit Tierkohle versetztem Petroläther umkrystallisiert, so schieden sich beim Erkalten aus der filtrierten Lösung prächtig ausgebildete, glänzend weisse, messbare, würfelförmige Krystalle aus, die den konst. Schmelzpunkt 68° zeigten. Eine mit dem Körper vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,1820 gr Subst. 0,1873 gr AgBr = 43,80 % Br

II. 0,1977 gr Subst. 0,2026 gr AgBr = 43,62 % Br

Die Verbrennung lieferte aus:

0,1754 gr Subst. 0,2520 gr CO_2 und 0,0621 gr H_2O = 39,27 % C und 3,93 % H

Die Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat kann nun folgendermassen vor sich gegangen sein:

I. $C_6H_2Br<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBr-CHBr-CH_3\end{matrix} + NaOC_2H_5 =$

$C_6H_2Br<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH=CBr-CH_3\end{matrix} + NaBr + C_2H_5.OH.$

II. $C_6H_2Br<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBr-CHBr-CH_3\end{matrix} + NaOC_2H_5 =$

$C_6H_2Br<\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)-CHBr-CH_3\end{matrix} + NaBr.$

Diese Verbindungen haben nun folgende Zusammensetzung:

Gefunden:

C = 39,27 %
H = 3,93 „
I.
Br = 43,80 „
II.
43,62 „

Berechnet für

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)-CHBr-CH_3\end{cases}$

C = 39,34 %
H = 3,82 „
Br = 43,71 „

Berechnet für

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CH=CBr-CH_3\end{cases}$

C = 41,66 %
H = 2,77 „
Br = 50,00 „

Die erhaltenen Werte stimmen nun auf die nach Formel II gebildete Verbindung

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)-CHBr-CH_3\end{cases}$

Einwirkung von kochendem Alkohol auf Isosafroltribromid.

Eine sehr interessante Beobachtung machte ich, als ich frisch dargestelltes Monobromisosafroldibromid, um

es vollständig zu reinigen, nicht wie ich es sonst getan, aus Petroläther, sondern aus heissem Alkohol umkrystallisierte. Die nach dem verschiedenmaligen Umkrystallisieren aus heissem Alkohol beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle zeigten einen ganz anderen äusseren Habitus, als die aus anderen Lösungsmitteln (Petroläther, Äther etc.) des Monobrom-Isosafroldibromids sich abscheidenden Krystalle. Diese stellten nämlich immer sternförmige Nadeln dar, während die beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung des Monobromisosafroldibromids gebildeten Krystalle prächtig ausgebildete, messbare Würfelform zeigten, wie sie bei dem durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf das Monobromisosafrol-dibromid entstandenen Körper

$$C_6 H_2 Br \begin{cases} (O_2)\ CH_2 \\ CH\ (OC_2 H_5) - CH\ Br - CH_3 \end{cases}$$

beobachtet worden war. Ein von den aus der alkoholischen Lösung des Monobromisosafrol-dibromids sich ausscheidenden Krystallen genommener Schmelzpunkt zeigte sich denn auch mit dem oben für die Verbindung

$$C_6 H_2 Br \begin{cases} (O_2)\ CH_2 \\ CH\ (OC_2 H_5) - CH\ Br - CH_3 \end{cases}$$

erhaltenen identisch. Diese Krystalle schmolzen nämlich bei 68°, während der Schmelzpunkt des Monobromisosafroldibromids bei 110° liegt. Eine mit diesen Krystallen ausserdem noch vorgenommene Brombestimmung ergab einen Gehalt von 43,82 % Brom. Die Verbindung

$$C_6 H_2 Br \begin{cases} (O_2)\ CH_2 \\ CH\ (OC_2 H_5) - CH\ Br - CH_3 \end{cases}$$

verlangt 43,71 % Brom. Dieselbe Veränderung des Monobromisosafroldibromids wurde beobachtet, als vollkommen reines Monobromisosafroldibromid mit Alkohol längere Zeit gekocht wurde. Siedende Alkohol wirkt demnach in derselben Weise wie 1 Mol. Natriumäthylat auf das Monobromisosafroldibromid ein.

Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf den β-Brom-α-Äthoxylpropenyl-3,4-monobrom-brenzcatechinmethylenäther.

Analog dem Vorgang, nach welchem aus dem Isosafrolmonobromäthyloxyd durch Einwirkung von Natriumäthylat ein bromfreier Äther entsteht, hoffte ich, bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf den β-Brom - α - Äthoxylpropenyl - 3,4 monobrombrenzcatechinmethylenäther zu einem endogebromten Propenyläther zu gelangen. Um dies festzustellen, wurden 20 gr β-Brom-α-Äthoxylpropenyl-3,4 monobrombrenzcatechinmethylenäther in absolutem Alkohol gelöst, und in diese Lösung die zur Wegnahme von 1 At. Brom berechnete Menge met. Natrium (1,8 gr gelöst in absolutem Alkohol) eingetragen, und hierauf die Mischung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Auch hier ging, wie früher bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isosafrolmonobromäthyloxyd, die Einwirkung des Natriumäthylats sehr schwer vor sich; denn erst nach mehrstündigem Erhitzen schied sich etwas Bromnatrium ab. Nach 12—15stündigem Erhitzen wurde nun von dem bis dahin ausgeschiedenen Bromnatrium abgesaugt und hierauf das Filtrat aufs

neue auf dem Wasserbad erhitzt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis schliesslich aus dem jeweils erhaltenen Filtrat beim weiteren Erhitzen sich kein Bromnatrium mehr abschied. Jetzt wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein klares, gelblich weisses Öl ab. Dasselbe wurde im Scheidetrichter mit Äther ausgezogen, von der wässrigen alkalischen Schicht getrennt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl sodann im Vakuum destilliert. Hierbei ging es bei 18 mm Druck zwischen 185—188° einheitlich über, Das Destillat stellt ein beinahe farbloses Öl von angenehmem ätherischen Geruch dar. Eine mit dem Öl vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,1778 gr Subst. 0,1170 gr Ag Br.

II. 0,1660 gr Subst. 0,1095 gr Ag Br.

Die Verbrennung lieferte aus: 0,1999 gr Subst. 0,3682 gr CO_2 und 0,0899 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\C(OC_2H_5)=CH-CH_3\end{cases}$
C = 50,24 %	C = 50,35 %
H = 5,00 „	H = 4,89 „
II.	Br = 27,97 „
Br = 28,03 „ 28,07 %	

Denselben Körper, nur rascher und glatter, als wie bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf den β-Brompropenyl—3,4 Monobrombrenzcatechinmethylenäther, erhielt ich, als ich direkt 2 Mol. Natriumäthylat auf das Monobromisosafroldibromid einwirken liess.

Aus dem bei 185—188° übergegangenen Destillat begannen sich nach einiger Zeit blätterförmige feine Krystalle abzuscheiden, welche nach kurzer Zeit das Öl vollständig durchsetzt hatten. Der Vorgang war ganz der gleiche, wie ich ihn beim Stehenlassen des aus Isosafrolmonobromäthyloxyds durch Einwirkung von Natriumäthylat erhaltenen bromfreien Propenyläthers beobachtet hatte. Ich vermutete daher sofort, dass sich bei der Einwirkung der säurehaltigen Luft des Laboratoriums auf das Destillat, analog wie bei dem bromfreien Propenyläther ein Keton, und zwar in diesem Falle ein bromhaltiges Keton gebildet habe. Um dies festzustellen, wurden die aus dem Öle ausgeschiedenen gelblich weissen Nadeln von dem ihnen anhaftenden Öl durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig kaltem Alkohol befreit und hierauf einer wiederholten Krystallisation aus heissem mit Tierkohle versetzten Petroläther unterworfen. Beim Erkalten schieden sich aus der filtrierten Lösung schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 82—83° ab. Eine mit dem Körper vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,1611 gr Substanz 0,1182 gr Ag Br

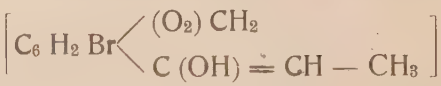
II. 0,1888 gr Substanz 0,1356 gr Ag Br.

Die Verbrennung lieferte aus:

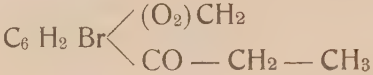
0,1542 gr Substanz 0,2647 gr CO_2 und 0,0504 gr. H_2O

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CO—CH_2—CH_3\end{cases}$
C = 46,81%		C = 46,69%
H = 3,63%		H = 3,50%
I.	II.	
Br = 31,20%,	31,24%	Br = 31,13%

Dass auch hier bei der Hydrolyse des endogebromten Propenyläthers ein Propenylalkohol

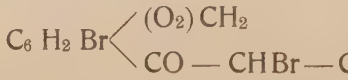


entstanden ist, ist wohl anzunehmen, derselbe geht aber dann als nicht existenzfähig unter Atomumlagerung in das gebromte Keton



über.

Das durch Hydrolyse des endogebromten Propenyläthers erhaltene gebromte Keton ist, wie später gezeigt wird, identisch mit dem von mir durch Reduktion des aus dem Monobromisosafroldibromid durch Behandeln mit Chromsäure in Eisessiglösung entstehenden zweifach gebromten Ketons



mit Zinkstaub erhaltenen, in der Seitenkette kein Brom mehr enthaltenden Keton.

Auch dieser Äther geht viel rascher, als durch blosses Stehenlassen in das krystallisierte Keton über, wenn man das Öl mit verschiedenen Säuren zusammenbringt, und zwar geht die Umwandlung auch hier unter beträchtlicher Wärmeentwicklung bis zu 75° vor sich. Zum Nachweis des bei der Umwandlung des endogebromten Äthers in das Keton abgespaltenen Äthylalkohols wurde, wie bei der Hydrolyse des bromfreien Propenyläthers geschehen, verfahren. Einige Gramm des frisch dargestellten Öles liess ich in einer zu-

geschmolzenen Glasröhre mit ziemlich starker Salzsäure vermischt stehen. Nach einiger Zeit war das Öl erstarrt. Jetzt wurde die über dem festen Körper stehende säurehaltige Schicht, welche den Alkohol enthalten musste, abgegossen und der Destillation unterworfen. Aus dem zuerst übergehenden Destillat setzte sich auf Zusatz von fester Pottasche eine ziemlich beträchtliche dunkle Ölschicht ab, welche ihrem Siedepunkt (78°) nach leicht als Äthylalkohol erkannt werden konnte.

Bei den Versuchen, welche ich anstellte, aus dem endogebromten Propenyläther durch weiteres Einwirkenlassen von Natriumäthylat auch das in dem Kern desselben noch befindliche Bromatom vollends zu entfernen, ergab sich, dass Natriumäthylat auf dasselbe nicht mehr einwirkte. Der endogebromte Propenyläther wurde immer wieder unverändert als solcher erhalten.

Aus diesen von mir bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Monobromisosafroldibromid gemachten Erfahrungen geht nun hervor, dass das Natriumäthylat auf das Monobromisosafroldibromid in derselben Weise wie auf das Isosafroldibromid einwirkt:

I. $C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CHBr-CHBr-CH_3\end{cases} + NaOC_2H_5 =$

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)-CHBr-CH_3\end{cases} + NaBr.$

II. $C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)-CHBr-CH_3\end{cases} + NaOC_2H_5 =$

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\C(OC_2H_5)=CH-CH_3\end{cases} + NaBr + C_2H_5.OH.$

Der endogebromte Propenyläther wird durch weiteres Einwirkenlassen von Natriumäthylat nicht mehr verändert.

III. $C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\C(OC_2H_5)=CH-CH_3\end{cases} + H_2O =$

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\C(OH)=CH-CH_3\end{cases} + C_2H_5.OH$

IV. $C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\C(OH)=CH-CH_3\end{cases} =$

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\CO-CH_2-CH_3\end{cases}$

Bromierung des Propenyläthers.

$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)CH_2\\C(OC_2H_5)=CH-CH_3\end{cases}$

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob man bei der Einwirkung von Brom auf den endogebromten Propenyläther (aus Isosafroltribromid) analog wie bei der Einwirkung von Brom auf den bromfreien Propenyläther aus (Isosafroldibromid) zu einem Keton gelangen könnte. Zu diesem Zwecke wurden 15 gr des Öles in absolutem Äther gelöst, und unter guter Kühlung mit Eis die auf 1 Molekül berechnete Menge Brom (3 ccm) langsam zufliessen gelassen. Anfangs wurde das Brom energisch unter Entfärbung aufgenommen, beim weiteren Zufliessenlassen des Broms wurde die Flüssigkeit allmählich dunkler, wobei sich eine, wenn auch nicht starke Entwicklung von Bromäthyl bemerkbar machte, die aber beim nachherigen

Verdunstenlassen des Äthers ganz besonders deutlich hervortrat. An dieser reichlichen Gasentwicklung war zu ersehen, dass auch hier, wie bei der Einwirkung von Brom auf den bromfreien Propenyläther, das Brom nicht einfach addierend, sondern substituierend einwirkte. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde die Masse einige Zeit sich selbst überlassen, bis der Äther unter reichlicher Entwicklung von Bromäthyl verdunstet war, und die ersten dunkel gefärbten Krystalle aus der durch Brom rotgefärbten Masse sich abschieden. Alsdann wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, um die Reaktion zu Ende zu führen. Nach einiger Zeit, während welcher noch bedeutend Bromäthyl entwickelt wurde, war die Masse fest geworden. Mit dem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde nun so lange fortgefahren, bis kein Bromäthyl mehr entwich, und die Masse ein helles, nur noch schwach gelb gefärbtes Aussehen zeigte. Zur Reinigung wurde der Körper nun mit kaltem Alkohol angerieben und dann schwach abgesaugt. Schon nach einmaligem Anreiben mit Alkohol wurde ein beinahe weisses Produkt erhalten, während der Alkohol eine gelbe Farbe annahm. Nach mehrmaligem Auswaschen des Körpers mit kaltem Alkohol wurde derselbe in heissem schwerflüchtigen Petroläther gelöst, woraus er sich beim Erkalten in schön ausgebildeten, dicht auf einander lagernden Krystallnädelchen abschied, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 123° zeigten. Der Körper erwies sich als leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol, Eisessig und in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Eine mit dem Körper vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

I. 0,2001 gr Subst. 0,2242 gr Ag Br

II. 0,1669 gr Subst. 0,1873 gr Ag Br

Die Verbrennung lieferte aus:

0,1820 gr Subst. 0,2389 gr CO_2

und 0,0408 gr H_2O

Gefunden:		Berechnet für:
		$C_6 H_2 Br < \begin{matrix} (O_2)\,CH_2 \\ CO-CH\,Br-CH_3 \end{matrix}$
C = 35,85 %		C = 35,71 %
H = 2,49 „		H = 2,38 „
I.	II.	
Br = 47,67 „	47,73 %	Br = 47,62 „

Dieselbe Einwirkung von Brom auf den endogebromten Propenyläther beruht demnach analog der Einwirkung von Brom auf den bromfreien Propenyläther in der Abspaltung von Bromäthyl und Eintritt von Brom, wie das die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6 H_2 Br \begin{matrix} \diagup (O_2)\,CH_2 \\ \diagdown C\,(O\,\boxed{C_2H_5}) \\ \qquad + \boxed{Br} \end{matrix} = \begin{matrix} CH-CH_3 \\ Br \end{matrix} =$$

$$C_6 H_2 Br \begin{matrix} \diagup (O_2\,CH_2 \\ \diagdown CO-CH\,Br-CH_3 \end{matrix} + C_2 H_5 Br.$$

Bromierung des Ketons.

$$C_6 H_2 Br \begin{matrix} \diagup (O_2)\,CH_2 \\ \diagdown CO-CH_2-CH_3 \end{matrix}$$

Dieselbe Verbidung erhielt ich auch, als ich das durch Hydrolyse des endogebromten Propenyläther erhaltene Keton

$$C_5 H_2 Br \begin{cases} (O_2) CH_2 \\ CO - CH_2 - CH_3 \end{cases}$$

in absolutem Äther löste und in diese Lösung die auf 1 Mol. berechnete Menge Brom eintrug. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung resultierte nach dem Verdunsten des Äthers ein Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Petroläther seinem ganzen äusseren Habitus und seinem Schmelzpunkt (123 °) nach mit dem durch Einwirkung von Brom auf den endogebromten Propenyläther erhaltenen Körper übereinstimmte. Eine noch mit dem so erhaltenen Körper vorgenommene Brombestimmung ergab einen Bromgehalt von 47,55 %, das zweifach gebromte Keton

$$C_6 H_2 Br \begin{cases} (O_2) CH_2 \\ CO - CH Br - CH_3 \end{cases}$$

verlangt 47,62 % Br^- und machte somit die Identität beider Körper zweifellos.

Oxydation des Monobromisosafroldibromid mit Chromsäure.

30 gr Monobromisosafroldibromid wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben in reinem Eisessig gelöst, und in diese Lösung die einer Abgabe von 3—4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Chromsäure (20 gr) allmählich in kleinen Portionen eingetragen. So oft immer ein kleiner Teil der Chromsäure zugegeben wurde, fand eine lebhafte Reaktion statt, bei welcher das Auftreten von Bromdämpfen deutlich beobachtet werden konnte. Nachdem alle Chromsäure zugesetzt war, wurde zur

Vollendung der Reaktion zuerst auf dem Wasserbade und dann noch einige Zeit über freier Flamme erhitzt, bis die anfangs rotbraune Färbung der Lösung in grüngelb umgeschlagen war. Hierauf wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert, und der verbleibende Rückstand sodann in die 3–4fache Menge Wasser gegossen, wobei sich das Oxydationsprodukt als eine gelblich weisse zähe Masse, welche nach einiger Zeit erstarrte, abschied. Hatte sich nach einigem Stehen das gesamte Oxydationsprodukt am Boden des Becherglases angesammelt, so wurde die über ihm stehende grüne Chromoxydlösung abgegossen, und hierauf das Oxydationsprodukt, um es zu reinigen, zunächst mit verdünnter Sodalösung und dann noch mehreremal mit Wasser, wodurch es eine hellere Farbe bekam, ausgekocht. Der gut ausgewaschene, noch etwas schmierige Rückstand wurde nun mit Alkohol angerieben und gut abgesaugt. Der hierbei auf dem Saugfilter hinterbleibende, von den schmierigen Verunreinigungen befreite Körper wurde nun in heissem, schwerflüssigen Petroläther gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich feine gelblich gefärbte Krystallblättchen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus mit Tierkohle versetztem Petroläther konnte der Körper rein weiss in Form dicht auf einander lagernder, schön ausgebildeter Krytallblättchen erhalten werden, welche den Schmelzpunkt 122–123° zeigten. Die Krystalle waren leicht löslich in Äther, Petroläther, Eisessig, Benzol und in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Das Oxydationsprodukt stimmt in seinen Löslichkeitsverhältnissen und in seinem Schmelzpunkt 122—123°

völlig mit dem durch Einwirkung von Brom auf den endogebromten Propenyläther erhaltenen zweifach gebromten Keton überein. Eine mit dem Oxydationsprodukt vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

0,1533 gr Subst. 0,1784 gr AgBr = 47,70 % Br

Das zweifach gebromte Keton

$$C_6 H_2 Br < \begin{matrix} (O_2)\ CH_2 \\ CO - CH\,Br - CH_3 \end{matrix}$$

verlangt 47,62 % Brom. Die Identität des Oxydationsproduktes mit obigem Keton ist somit als zweifellos festgestellt.

Reduktion des zweifach gebromten Ketons

$$C_6 H_2 Br \begin{matrix} \diagup (O_2) CH \\ \diagdown CO - CH\,Br - CH_3 \end{matrix}$$

mittelst Zinckstaub.

10 gr des durch Oxydation des Monobromisosafroldibromids mit Chromsäure erhaltenen zweifach gebromten Ketons wurden in absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit überschüssigem Zinkstaub versetzt, und das Ganze mehre Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wurde von dem überschüssigen Zinkstaub abgesaugt, und der Alkohol abdestilliert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein Öl, das beim Erkalten erstarrte. Die Verbindung war leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, schwer in Benzol und Eisessig und bildete mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 82—83 °. Der Körper stimmt in seiner Krystallform, seinen Löslichkeits-

verhältnissen und seinem Schmelzpunkt (82—83 °) mit dem früher durch Hydrolyse des endogebromten Propenyläthers erhaltenen endogebromten Keton

$$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)\,CH_2\\ CO-CH_2-CH_3\end{cases}$$

überein. Eine mit dem Körper ausgeführte Brombestimmung ergab aus:

0,2187 gr Subst. 0,1599 gr AgBr = 31,19 % Br.

Das endogebromte Keton

$$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)\,CH_2\\ CO-CH_2-CH_3\end{cases}$$

verlangt 31,13 % Brom. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf das zweifach gebromte Keton

$$C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)\,CH_2\\ CO-CHBr-CH_3\end{cases}$$

ist also das endogebromte in der Seitenkette kein Brom mehr enthaltende Keton $C_6H_2Br\begin{cases}(O_2)\,CH_2\\ CO-CH_2-CH_3\end{cases}$ entstanden.

Darstellung des Dibromisosafroldibromids.

Alle meine Versuche, das Dibromisosafroldibromid durch Einwirkenlassen der für das Tetrabromid berechneten Menge Brom auf das Monobromisosafroldibromid oder direkt auf das Isosafrol oder Isosafroldibromid herzustellen, blieben erfolglos. Stets erhielt ich, durch überschüssiges nicht mehr in Umsetzung getretenes Brom, verunreinigtes Monobromisosafroldibromid.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. Hell im Laboratorium für allgemeine Chemie der Königl. Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverdienten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Hell für die mir während meiner Arbeit in so reichem Masse gewährte Unterstützung und für das auch während meiner übrigen Studien erwiesene Wohlwollen meinen besonderen Dank auszusprechen.